

XP-002435576

(C) WPI / Thomson

AN - 1983-06193K [03]

AP - JP19810083886 19810602

PR - JP19810083886 19810602

TI - Water-soluble phthalocyanine dye - having low affinity for cellulose and good fastness to washing, used esp. for textile printing

IW - WATER SOLUBLE PHTHALOCYANINE DYE LOW AFFINITY CELLULOSE FAST WASHING TEXTILE PRINT

IN - KOJIMA M; MIYAMOTO M; YAMADA T; YAMAMURA S

PA - (NIPK) NIPPON KAYAKU KK

PN - JP57198758 A 19821206 DW198303

PD - 1982-12-06

IC - C09B62/51

DC - E23 F06

AB - Water-soluble phthalocyanine dye of formula (I) in the form of its free acid is new. (Pc is (metal-contg.) phthalocyanine residue; A is -OH or -NR1R2; R1, R2 are each H, CH3, C2H5 or C2H4OH; B is -CH2CH2NH- or a gp. (II); R is H, CH3 halogen, R3, R4 are each H, CH3, C2H5, OCH3, halogen or COOH; X is beta-sulphate ethyl, beta-thiosulphate ethyl, beta-phosphate ethyl, beta-chloroethyl or vinyl gp.; Y is H, Cl or SO3H; m is 0-2; a is an integer or fraction of 0-3; b is an integer or fraction of 0-2; c is an integer or fraction of 1-4; a+b+c is less than 4; and each of SO3H and SO2(A) of the dye of (I) is bonded to different benzene rings of phthalocyanine at the 3- or 4-position). The dye has low affinity for cellulose and good fastness to washing. The unfixed dye is removed easily and shows good colour paste-stability on textile printing.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭57—198758

⑩ Int. Cl.³
 C 09 B 62/517

識別記号
 廷内整理番号
 6859—4H

⑪ 公開 昭和57年(1982)12月6日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑩ 水溶性フタロシアニン染料

⑪ 特 願 昭56—83886
 ⑫ 出 願 昭56(1981)6月2日
 ⑬ 発明者 山村重夫
 与野市上落合1090
 ⑭ 発明者 宮本正勝
 大宮市北袋町2—336
 ⑮ 発明者 小島正好

与野市与野569
 ⑬ 発明者 山田泰司
 所沢市山口1618—139—1—30
 1
 ⑭ 出願人 日本化薬株式会社
 東京都千代田区丸の内1丁目2
 番1号
 ⑮ 代理人 弁理士 竹田和彦

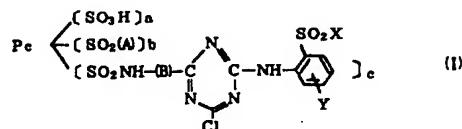
明細書

1. 発明の名称

水溶性フタロシアニン染料

2. 特許請求の範囲

1. 遊離酸の形で式



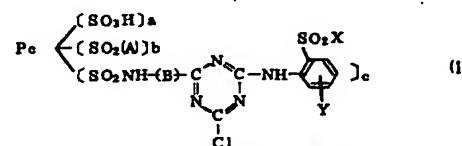
[式中Pcは金属不含又は金属含有フタロシアニン残基を表わし、Aは-OH、又は-N(R₁R₂)_a (ここでR₁、R₂はH、CH₃、C₂H₅又はC₂H₄OHを示す)を、Bは-CH₂CH₂NH-又はR₃R₄R₅N- (ここでR₃はH、CH₃又はC₂H₅を示し、(SO₃H)_m (ハロゲン)R₃、R₄はH、CH₃、C₂H₅、OCH₃又はCOOHを示す)を表わし、Xはβ-スルファートエチル、β-チオスルファートエチル、β-ホスファートエチル、β-クロルエチル又はビニル基を示す]を、

を、YはH、Cl又はSO₃Hを表わす。mは0、1又は2を表わし、aは0から3の整数又は分数、bは0から2の整数又は分数、cは1から4の整数又は分数を示し、a、b、cの総数は4を越えない。

式(I)の染料のSO₃H又はSO₃(A)の各々は、フタロシアニン中の同一でないベンゼン環に3-、又は4-の位置で結合している。]で表わされる水溶性フタロシアニン染料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は遊離酸の形で式



[式中(I)において、Pcは金属不含、又は金属含有フタロシアニン残基を表わし、Aは-OH、又は-N(R₁R₂)_a (ここでR₁、R₂はH、CH₃、C₂H₅又はC₂H₄OHを示す)を、Bは-CH₂CH₂NH-又はR₃R₄R₅N- (ここでR₃はH、CH₃又はC₂H₅を示し、(SO₃H)_m (ハロゲン)R₃、R₄はH、CH₃、C₂H₅、OCH₃又はCOOHを示す)を表わし、Xはβ-スルファートエチル、β-チオスルファートエチル、β-ホスファートエチル、β-クロルエチル又はビニル基を示す]を、

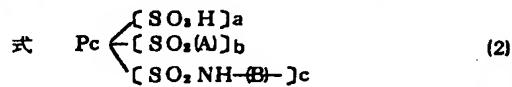
R_1, R_2 は H, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , ハロゲン又は $COOH$ を示す)を表わし、X は、 β -スルファートエチル、 β -チオスルファートエチル、 β -ホスファートエチル、 β -クロルエチル又はビニル基を表わし、Y は H, Cl 又は SO_3H を表わす。m は 0, 1, 又は 2 を表わし、a は 0 から 3 の整数又は分数、b は 0 から 2 の整数又は分数、c は 1 から 4 の整数又は分数を示し、a, b, c の総数は 4 を越えない。

式(I)の染料の $-SO_3H$ 又は $-SO_3W$ の各々は、フタロシアニンの同一でないベンゼン環に 3- 又は 4- の位置で結合している。] で表わされる水溶性フタロシアニン染料に関する。

本発明の染料は遊離酸の形で又はその塩の形で、存在し、特にアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、特にナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩が好ましい。特公昭38-8836号公報には塩化シアヌル基を反応基としてもつフタロシアニン染料が記載されており、これ等

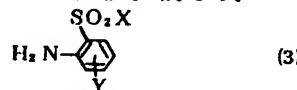
のモノクロルトリアジン型の染料は、捺染を行なう場合、ステーミング時間の変動により色相、濃度などに変動を生じるという欠点があつたが、本発明の 2 つの反応基を有するフタロシアニン染料は上述した様な欠点がなく、セルローズ親和性が低く、未固着染料の除去が容易であり洗濯堅牢度にすぐれプリントの場合白場汚染性がよく、濃色でのビルトアップ性が良好などの特徴を持っている。又、一般に市場でよく知られている β -スルファートエチルスルホン基を反応基としてもつフタロシアニン染料にくらべ、捺染において色樹の安定性が良好であるという特徴を持っている。

式(I)で示される水溶性フタロシアニン染料は反応染料の一般的な合成法で得られるが有利に製造する方法は次の方法である。すなわち



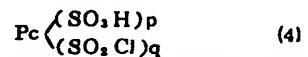
(式中 A, B, a, b, c は前記と同じ意味を有する。)

で表わされる化合物、及び式



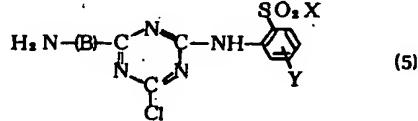
(式中 X, Y は前記と同じ意味を有する。) で表わされる化合物及び 1, 3, 5-トリクロルトリアジンを任意の順序で縮合させる方法により製造することが出来る。上記の方法において、式(2)で表わされる化合物と 1, 3, 5-トリクロルトリアジンの縮合反応、又は式(3)で表わされる化合物と 1, 3, 5-トリクロルトリアジンの反応は水中、有機溶媒を含む水性媒体もしくは有機溶媒中 0 ~ 20 °C、pH 値 4 ~ 6 で行なわせることが出来る。また式(2)で表わされる化合物と 1, 3, 5-トリクロルトリアジンの縮合生成物と式(3)で表わされる化合物の縮合又は式(3)で表わされる化合物と 1, 3, 5-トリクロルトリアジンの縮合生成物と式(2)で、表わされる化合物との縮合は水中、有機溶媒を含む水性媒体又は有機溶媒中 20 °C ~ 50 °C、pH 値 4 ~ 6 で行なわせることが出来る。

又式



(式中 Pc は前記と同じ意味を有し、P は 0 から 3 の整数又は分数であり、q は 1 から 4 の整数又は分数である。この場合 $(p+q)$ の合計は最高 4 までの整数又は分数である。) で表わされるフタロシアニンスルホン酸クロリドを

式



(式中 B, X, Y は前記と同じ意味を有する。) で表わされるアミン単独と、あるいは式(5)のアミンと同時に又は任意の順序で

式



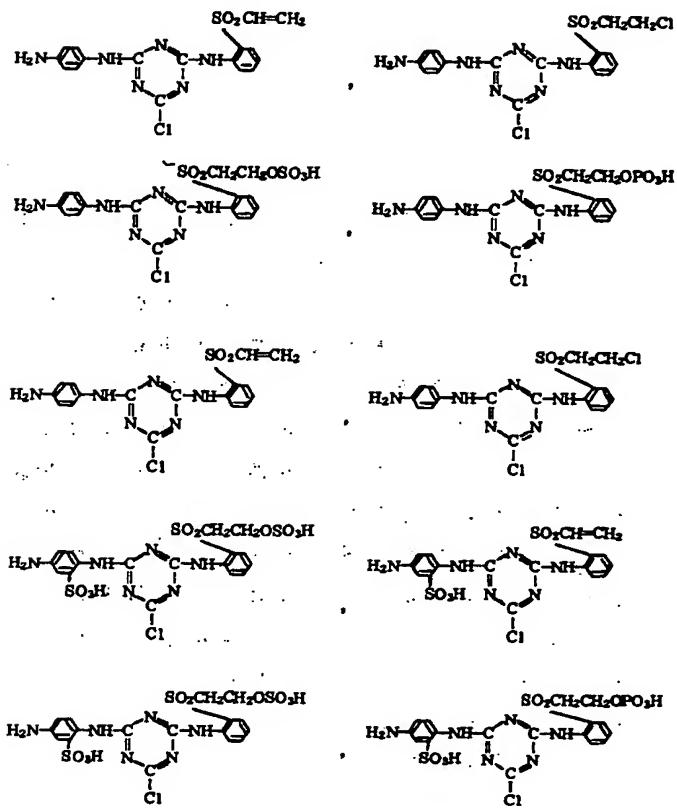
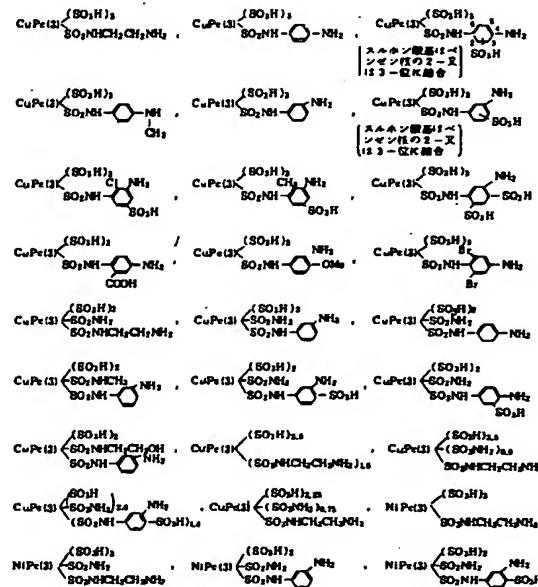
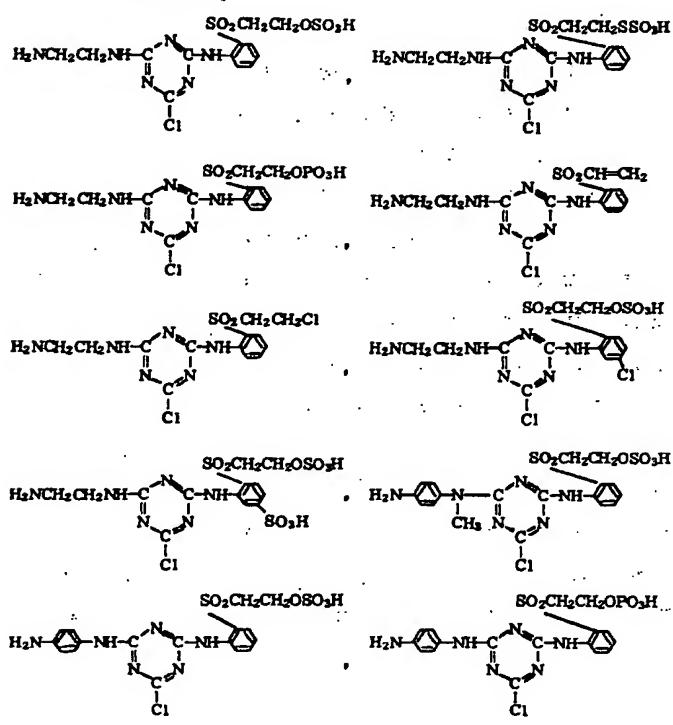
(式中 R_1, R_2 は前記と同じ意味を有する。) で表わされるアミン又はアンモニアもしくは、アンモニウム塩といっしょに水中、有機溶媒を含む水性媒体もしくは有機溶媒中約 4 ~ 約 6 の

pH 値で -10°C ~ 100°C の温度で酸結合剤の存在下に反応させて得ることが出来る。

次に式(3)で表わされる化合物としては次のものがある。

アニリン-2- β -スルファートエチルスルファン、5-クロル-アニリン-2- β -スルファートエチルスルファン、5-スルホアニリン-2- β -スルファートエチルスルファン、アニリン-2- β -チオスルファートエチルスルファン、アニリン-2- β -チオスルファートエチルスルファン、5-クロルアニリン-2- β -チオスルファートエチルスルファン、5-スルホアニリン-2- β -チオスルファートエチルスルファン、アニリン-2- β -ホスファートエチルスルホン、アニリン-2- β -ホスファートエチルスルホン、5-クロルアニリン-2- β -ホスファートエチルスルホン、アニリン-2-ビニルスルファン、5-クロルアニリン-2-ビニルスルファン、5-スルホアニリン-2-ビニルスルファン、アニリン-2- β -クロルエチルスルファン、5-クロルア

次に式(5)で表わされる化合物としては例えば次のものがある。



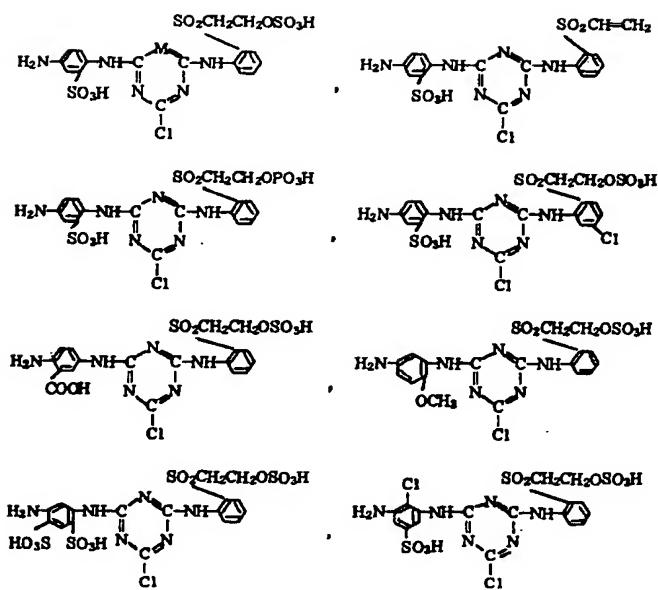
NH₂CH₂, NH₂C₂H₅, NH(CH₃)₂, NH₂CH₂CH₂OHNH(CH₃)₂
CH₂CH₂OH

又金属含有フタロシアニンで好ましいものは、例えば銅フタロシアニン又はニッケルフタロシアニンである。

本発明による親水性フタロシアニン染料は、天然及び合成繊維、例えば羊毛、絹、ポリアミド、木綿、ビスコース、レーヨン、再成セルローズ繊維及び皮革を染色できるが特にセルローズ性繊維を染色するのに好適である。

本発明の染色方法に用いられるセルローズ繊維としては木綿、麻、ビスコース人絹、ビスコーススフ、ベンベルグ等のセルローズ繊維及びそれらの混紡、交織、交織品を挙げることが出来る。

本発明による染色はセルローズ系繊維に対して有利には常法の捺染又は浸染、バディング染法により広範囲に適用し得る。染色に際して使用される酸結合剤としては、例えば炭酸水素ナトリウム、メタ硫酸ナトリウム、磷酸三ナトリ



尚、式(5)で表わされる化合物は各種アミンと1,3,5-トリクロルトリアジンを任意の順序で、酸結合剤の存在下で縮合することで得られる。

次に式(6)で表わされる化合物としては例えば次の様なものである。

ウム、オルソ又はメタ珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどである。

本発明方法を捺染処理に適用する場合は通常アルギン酸ナトリウム又はエマルジョン糊などを元糊としこれに染料、酸結合剤及び尿素などを加えた色糊を繊維に印捺し、次いで必要に応じ中間乾燥を行なった後蒸熱又は乾熱処理するか又はそのまま常温又は加熱下に放置して染料を固着させる。必要に応じて予め酸結合剤溶液を含有させた繊維に中性の色糊を印捺した後に放置又は蒸熱又は乾熱処理を行なってもよく、又中性の色糊を印捺した繊維を、無機塩と酸結合剤を含む溶液を用いて処理し放置又は蒸熱又は乾熱処理を行なう事も出来る。更に本発明方法をバッチ式浸染の様な比較的浴比の大きな染色処理に適用する場合には、染浴を通常無機塩例えば塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムと染料によって仕立て、20~130℃加温下に10~60分間染色した後に酸結合剤を添加し更に30~100℃加温下に20~60分間染

色を行なう。この場合に酸結合剤は最初から染浴中に加えてもよいし、又中性で染色後に酸結合剤と無機塩を含む別浴を用いて染料の固着を行なう事も出来る。又本発明方法を連続染色あるいは半連続染色の様な比較的浴比の小さい染色処理に適用する場合には、通常染浴を染料、酸結合剤、浸透剤及び必要に応じて、尿素及びマイグレーション防止剤、例えばアルギン酸ソーダを加えて仕立て繊維をその染浴に短時間浸漬後、絞ってそのまま室温又は加温下に放置するか、あるいは短時間蒸熱又は乾熱処理する。場合によっては予め繊維を酸結合剤の溶液をもって浸漬した後中性染浴でバッドしてもよく又中性染浴でバッドした繊維を、無機塩で混和させた酸結合剤の溶液を用いて処理し、放置又は蒸熱又は乾熱処理してもよい。この様な捺染処理、浸染、バッディング染色により着色した繊維を水洗し、必要に応じて界面活性剤を含む浴液により熱浴ソーピングを行なう。

本発明の水溶性フタロシアニン染料は新規で

あり、高固着率、高ビルトアップ性で高い色濃度の耐光堅牢度の良い緑青色の染色物が得られる。又、水、洗濯堅牢度及び塩素水堅牢度にすぐれ、捺染の場合白場汚染性が良好である。又スチーミング時間の変動による色相、濃度の変動も少なく、(スチーミング時間依存性が良好モノクロルトリアジン系の黄色染料とともに染色を行なうと染め足があく、良好な緑色の染色物が得られるという特徴もある。更に捺染糊、パッド浴の染料安定性がよい。更には、捺染、連染の場合、蒸熱又は乾熱時間の変化による染色濃度の変動が少ない。又浸染の場合、比較的低温から高温まで広い温度範囲にわたって染色が出来る。

次に実施例について本発明を説明するが、本発明はこれのみに限定されるものではない。実施例中、部は重量部を表わす。

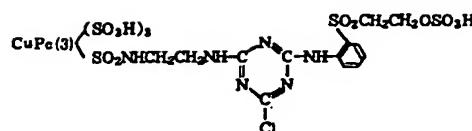
1000部を用い15分間ソーピングを施し、水洗を行なった。捺染物を乾燥することにより耐光堅牢度、湿润堅牢度及び塩素水堅牢度にすぐれた。しかもスチーミング時間依存性の良好な高い固着率を有する鮮明な緑青色の捺染物がられ白場汚染性も良好であった。

なお、上記の染料は以下のように製造した。
 塩化シアヌル 3.8 部を水 40 部、氷 60 部、
 10% リボノックス N A 水溶液 0.5 部よりなる
 溶液中に攪拌下、加え、懸濁液を調製した。
 30 分間攪拌後、10℃以下に維持しながら
 4.6 体積の濃度のアニリン-2-β-スルフ
 テートエチルスルフォンの硫酸溶液 122 部を
 当該懸濁液中に 1 時間かけて注加した。その後
 20℃以下で 10% ソーダ灰水溶液を滴下して
 pH 値を 4~6 に維持しながら 20 時間反応した。
 後反応液を 4.5℃まで昇温し同温度で 16.5 部
 の下記構造の化合物を一度に添加した。

そして混合物のpH値を4~6に維持しながら、

实施例.1.

式



で表わされる染料（極大吸収波長：626m μ ）を用いて次表の様な色糊1000部を調製する。

| | | | |
|---|-------------|---------------------|----------------|
| 実施例1の染料 スノーアルギンM (アルギン酸) (ナトリウム) | X部 25部 | 還元防止剤 (パリミンLnew) | 10部 |
| 尿素 重曹 | 100部 20部 | 水 温湯 | 465部 390-X部 |

〔Xは10, 30, 及び60を表わし、また還元防止剤はポリミンLnew(日本化薬製)を使用。〕

上記色糊で、シルケット木綿ブロードに印捺し 60℃で 10 分間乾燥し 100℃の飽和蒸気中で蒸熱処理した後、水洗した。尚ステーミング時間は 1 分、2.5 分、5 分、10 分、20 分と変えて行なった。次いで 60℃の湯で 5 分間洗浄後アニオニン系界面活性剤 2 部を含む煮沸浴

24時間反応した。縮合反応が終了した時温度を25℃に調節し、得られた実施例1の式の染料を塩化ナトリウムで塩析した。得られた染料結晶をろ別し、真空中で40℃において乾燥した。

次に、表1に記載の構造の染料を実施例1の方法で捺染を行なうと同様な性質を持った捺染物が得られた。

表 I

| 実施 例No | 染 料 | 色 相 |
|-----------|--|--------|
| 2 | $ \text{CuPc(3)} \leftarrow \text{SO}_3\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{Cl} $ | 緑青色 |
| 3 | $ \text{CuPc(3)} \leftarrow \text{SO}_3\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} $ | 緑青色 |
| 4 | $ \text{CuPc(3)} \leftarrow \text{SO}_3\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{Cl} $ | 緑青色 |

| 実施例No | 染料 | 色相 |
|-------|----|-----|
| 5 | | 緑青色 |
| 6 | | 緑青色 |
| 7 | | 緑青色 |
| 8 | | 緑青色 |
| 9 | | 緑青色 |
| 10 | | 緑青色 |

| 実施例No | 染料 | 色相 |
|-------|----|-----|
| 11 | | 緑青色 |
| 12 | | 緑青色 |
| 13 | | 緑青色 |

実施例 1.4.

次表の様なパッド浴 1000 部を調製する。

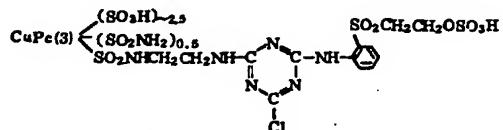
| 実施例 1 の染料 | X 部 | 尿 | 表 |
|------------|-----|---------|---|
| | | | 50 (X=10 の場合) 100 (X=30 ") 部 150 (X=60 ") |
| アルギン酸ナトリウム | 1 部 | 炭酸ナトリウム | 20 部 |

| 還元防止剤 | 2 部 | 水 | 917 (X=10 の場合) 847 (X=30 ") 部 767 (X=60 ") |
|-------|-----|---|--|
| | | | |

[X は 10, 30, 及び 60 を表わし還元防止剤はポリミン Lnew (日本化薬製) を使用。] この浴に無シリケット綿プロードをパッドし、マングルで絞り率 60 % に絞り、100 ℃ で 2 分間乾燥後 150 ℃ で 3 分間乾熱処理を行なう。次いで水洗後、アニオン系活性剤 2 部を含む水溶液 1000 部を用い、95 ~ 100 ℃ で 10 分間ソーピングを行ない水洗一乾燥することにより、高いビルドアップ性を有し耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度にすぐれた緑青色の染色物が得られる。

実施例 1.5.

式



で表わされる染料 (極大吸収波長: 629 m μ) を用いて次表の様な色糊 1000 部を調製する。

| 実施例 1.5 の染料 | X 部 | 炭酸ナトリウム | 20 部 |
|---------------|-------|---------|---------|
| 5% アルギン酸ナトリウム | 500 部 | 還元防止剤 | 10 部 |
| 尿 | 100 部 | 水 | 370-X 部 |

[X は 10, 30, 及び 60 を表わした還元防止剤はポリミン Lnew (日本化薬製) を使用。]

上記色糊でスフモスリンに印捺し 60 ℃ で乾燥後 110 ℃ の過熱蒸気中で蒸熱処理した後水洗した。尚ステーミング時間は、1 分、2.5 分、5 分、10 分、20 分と変えて行なった。次いでアニオン系活性剤 2 部を含む水溶液 1000 部でソーピングを行ない水洗一乾燥した。得られた捺染物は耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度にすぐれたしかもステーミング時間依存性が良好な高い固着率を有する鮮明な緑青色の捺染物が得られ、白場汚染性も良好であった。

なお上記の染料は以下の様に製造した。

塩化シアヌル 3.8 部を水 40 部、冰 60 部、

10 % リボノックス水溶液 0.5 部よりなる水溶液中に攪拌下、加え、懸濁液を調製した。30

分間攪拌後、10°C以下に維持しながら4.6体積%の濃度のアニリン-2-β-スルファートエチルスルファンの硫酸溶液122部を当該懸濁液中に1時間かけて注加した。その後20°C以下で10%ソーダ灰水溶液を滴下してpH値を4~6に維持しながら22時間反応した。後、20°C以下で、濃塩酸によりpH値を6以下に維持しながら20%エチレンジアミン水溶液6.0部を1時間以上かけて滴下した。その後室温でpH値を10%ソーダ灰水溶液で4~6°C維持しながら18時間反応した。生成した懸濁液中に銅フタロシアニン(3)-テトラスルホン酸クロリド19.7部を湿式ベーストの形で、更に無水塩化アンモニウム0.5部を導入した。30分間室温で攪拌の後30°Cの温度で、10%ソーダ灰水溶液によりpH値を4~6に維持しながら24時間反応した。そして得られた実施例15の式の染料を塩化ナトリウムで塩析した。得られた染料結晶をろ別し真空中で40°Cにおいて乾燥した。表2に記載の構造の染料を実施例15の

方法で染色を行なうと同様な性質を持った染色物が得られる。

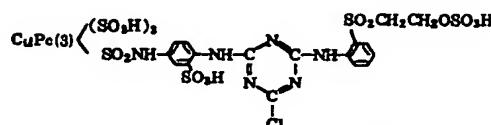
表 2

| 実施例No. | 染 料 | 色 相 |
|--------|-----|-------|
| 16 | | 緑青色 |
| 17 | | 緑青色 |
| 18 | | 緑青色 |
| 19 | | 青味の緑色 |

| 実施例No. | 染 料 | 色 相 |
|--------|-----|-------|
| 20 | | 青味の緑色 |
| 21 | | 緑青色 |
| 22 | | 緑青色 |
| 23 | | 緑青色 |
| 24 | | 緑青色 |

実施例25.

式



で表わされる染料(極大吸収波長: 627 m μ)60部、5%アルギン酸ナトリウム500部、尿素100部、還元防止剤10部、水330部より成る色糊1000部を調製し、木綿サテンに印染し60°Cで乾燥後、フィキサーR.C. (米山薬品工業製)を含む浴にパッドし、マングルにて絞り率80%に絞り100°C、60秒間蒸熱処理を行なう。次いで実施例15と同様に水洗—ソーピング—水洗—乾燥することにより高い固着率を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度にすぐれ、白場汚染性の良好な緑青色の染色物が得られる。

実施例26.

実施例25の染料3部、塩化ナトリウム50部、水1000部を用いて染浴を仕立てこの染浴に

い、95～100℃で10分間ソーピングを行ない水洗一乾燥することにより高い固着率を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れた緑青色の染色物が得られる。

特許出願人 日本化薬株式会社

50部の木綿メリヤスを浸漬し、80℃で30分間処理した後、磷酸三ナトリウム15部を添加し引き続いて60分間同温度で染色を行なう。次いで水洗後アニオン系活性剤2部を含む水溶液1000部を用い95～100℃で、10分間ソーピングを行ない水洗、乾燥することにより、高い固着率を有し耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度のすぐれた緑青色の染色物が得られる。又実施例1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16に記載の構造の染料を実施例26の方法で染色すると、同様な性質をもった染色物が得られた。

実施例27.

実施例25の染料30部、水970部より成るバッド浴1000部で木綿ギャバジンをバッドし絞り率60%に絞り乾燥を行なう。引き続いて炭酸ナトリウム20部、無水硫酸ナトリウム80部、水1000部を用いて仕立てた染浴にて80℃で60分間ジッカー染色を行なう。次いで水洗後アニオン系活性剤2部を含む水溶液1000部を用